

386596

SECCION
CLASIFICACION
CLASE	D 06
SUBCLASE	M

PATENTE DE INVENCION 22 FEB 1971

Ref: FA 703-A.



Memoria Descriptiva 386596

sobre:

Procedimiento para proporcionar propiedades anties-
táticas a fibras de polímeros de acrilonitrilo.

=====

Solicitante: ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA, entidad japonesa,
residente en No. 25-1, 1-chome, Dojimahamadori, Kita-
ku, Osaka, Japón.

=====

Extracto de la descripción

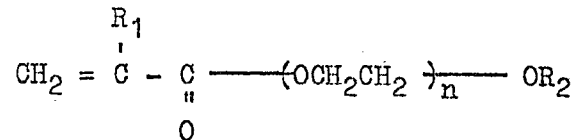
Pueden obtenerse fibras de polímeros de acri-
lonitrilo modificadas, dotadas de propiedades anties-
táticas resistentes a los lavados, tratando fibras
5. de polímeros de acrilonitrilo que contienen por lo

- 2 - 386596

22 FEB 1953



menos un 40 % en peso de acrilonitrilo, con un copolímero consistente en un 60 a un 98 % en peso de un compuesto vinilo de fórmula general:



5. (en la que R_1 es hidrógeno o un grupo metilo, n es un número entero de 3 a 50 y R_2 es un grupo alquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo alquilfenilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono en la mitad alquímica) y en el 40 al 2 % en peso de acrilonitrilo.

Resumen de la invención

10. Esta invención se relaciona con fibras de polímeros de poli-acrilonitrilo modificadas, dotadas de propiedades antiestáticas permanentes.

Fundamento de la invención

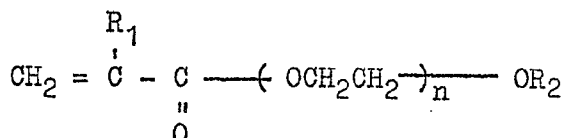
15. Con relación al tratamiento de fibras de polímeros de poli-acrilonitrilo para dotarlas de propiedades antiestáticas permanentes, se han propuesto hasta ahora varios métodos, pero todos ellos presentan diversos inconvenientes y no pueden considerarse como métodos realmente completos. Concretamente, los procedimientos son tan complicados que, en algunos de ellos, es difícil una producción a gran escala, aun cuando sean industrializados, en otro se produce un deterioro de las propiedades y tacto de las fibras y en otro surgen dificultades durante las operaciones de tratamiento para la obtención de los productos comerciales últimos, y los que presentan valor comercial se obtienen difícilmente o las propiedades antiestáticas de
- 20.
- 25.



los productos comerciales últimos son muy deficientes.

5. Un objeto de la presente invención es proporcionar fibras de polímeros de poliacrilonitrilo dotadas de superior valor comercial, en las que se han vencido los citados inconvenientes de los métodos convencionales y al mismo tiempo se conservan las ventajas del poliacrilonitrilo convencional.

10. El citado objeto puede conseguirse en las fibras de polímeros de acrilonitrilo que contienen el 40 % en peso, o más, de acrilonitrilo, obtenidas mediante tratamiento de fibras de polímeros de acrilonitrilo con un copolímero consistente en un 60 a un 98 % en peso de un compuesto vinilo de fórmula general:



15. (en la que R₁ es hidrógeno ó CH₃, n es un número entero de 3 a 50 y R₂ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo alquilfenilo de 1 a 20 átomos de carbono en la mitad alquílica) (cuyo compuesto vinilo se abreviará en adelante como "monómero antiestático"), y en el 40 al 2 % en peso de acrilonitrilo.

20. El monómero antiestático puede sintetizarse (1) mediante la reacción de esterificación de un producto de adición de óxido etilénico y un correspondiente alcohol o alquilfenol alifáticos con ácido acrílico o ácido metacrílico, (2) la reacción de intercambio estérico de los mismos con un éster de ácido acrílico o ácido metacrílico o (3) la reacción de desacidificación clorhídrica

25.



de los mismos con cloruro acrílico o cloruro metacrílico.

- Tal monómero puede polimerizarse por si mismo o con relativa facilidad mediante el uso de un adecuado iniciador de polimerización de radicales. Sin embargo,
5. cuando el homopolímero de tal monómero es soluble en agua, su resistencia a los lavados es deficiente y el tacto de las fibras tratadas tampoco es deseable. En
 10. contraste, en el caso de un copolímero de un monómero antiestático y acrilonitrilo, el efecto antiestático de la fibra tratada presenta resistencia a los lavados, pueden obtenerse productos dotados de superior tacto y no surgen dificultades en la operación de hilado, a pesar de su propiedad de solubilidad en agua y la ausencia de agente de enlace transversal. Esto constituye realmente un hecho
 15. sorprendente, porque la mayoría de los agentes antiestáticos solubles en agua se han considerado en general susceptibles de eliminación durante el lavado y limpieza en seco. La propiedad de "solubilidad en agua" a que se hace referencia aquí incluye no solo la poseída por los materiales que proporcionan soluciones verdaderas, sino tam
 20. bién la poseída por los materiales que proporcionan solución coloidal sin ayuda de un agente dispersante, cuando se ponen en contacto con agua. Así, se comprenderá que una solución acuosa del copolímero, en la que una mayor
 25. parte de éste se halla disuelta, pero una proporción mínima de superior peso molecular del mismo copolímero no se disuelve perfectamente, produciendo una ligera turbidez, es también útil en el tratamiento de la presente invención, anteriormente mencionado. La propiedad de solubilidad en
 30. agua del copolímero es muy ventajosa, porque no se precisa

386596

22 FEB.



- ningún otro disolvente orgánico, pudiendo usarse agua, que es el disolvente más económico, en el tratamiento de las fibras. Además, esta propiedad es ventajosa también desde el punto de vista de la prevención de accidentes y de una adherencia más uniforme, alcanzable en el momento del tratamiento de las fibras. En consecuencia, puede conseguirse un gran beneficio en una operación comercial. Con relación al motivo de la resistencia a los lavados de tales copolímeros, se supone que obedece al hecho de que un componente del copolímero es acrilonitrilo y la afinidad entre el copolímero y las fibras del tipo de acrilonitrilo es intensa. Además, en comparación con un polímero insoluble en agua, el copolímero presenta una mayor afinidad para las fibras de tipo acrilonitrilo y una superior resistencia a los lavados.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- La síntesis de copolímeros consistentes en un monómero antiestático y acrilonitrilo puede efectuarse mediante el uso de cualquiera de los métodos convencionales de polimerización de radicales, pero lo que interesa en este caso es la proporción de monómero antiestático frente a acrilonitrilo. Esto tiene influencia sobre las propiedades de polimerización (tales como grado de polimerización, conversión de polímero, etc.), solubilidad de los copolímeros, tacto de las fibras tratadas, eficacia de su función, etc. Concretamente, cuando el contenido en acrilonitrilo es grande, se reduce la solubilidad en agua y el tacto no es deseable. Por otra parte, cuando el contenido en acrilonitrilo es pequeño, hay tendencia a un empeoramiento en las propiedades de polimerización, siendo inferior la resistencia a los lavados del efecto antiestático. Por



dicha razón, las composiciones consistentes en un 60 a un 98 % en peso de monómero antiestático y en un 40 a un 2 % en peso de acrilonitrilo son preferibles y las consistentes en el 70 al 90 % en peso de monómero antiestático y en el 30 al 10 % en peso de acrilonitrilo son más preferibles en la presente invención.

Además, un aspecto más importante es la estructura química del monómero antiestático, es decir, el número de moles de adición de óxido etilénico y tipo de radical alquilo o alquilfenilo terminales.

Desde el punto de vista de la solubilidad en agua y de la propiedad antiestática, no es preferible un pequeño número de moles de adición de óxido etilénico. Por el contrario, cuando el número de moles de adición de óxido etilénico es demasiado grande, el peso molecular del monómero antiestático resulta demasiado grande, lo cual no es preferible debido a la deficiente propiedad de polimerización e inferior tacto de las fibras tratadas. En otras palabras, el número de moles de adición de óxido etilénico deberá ser del orden de 3 a 50 y preferiblemente de 10 a 40 moles.

En cuanto al tipo de grupo alquilo o alquilfenilo, son preferibles los que tienen de 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo. Un número demasiado grande de átomos de carbono no solo es inconveniente desde el punto de vista de la materia prima empleada en la producción comercial, sino también desde los puntos de vista de las propiedades de polimerización, tacto y propiedad antiestática. Como ejemplos, pueden citarse el metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, butilo terciario,



- amilo, hexilo, ciclohexilo, octilo, isooctilo, decilo, dodecilo, octadecilo, cetilo, oleico, metilfenilo, etilfenilo, butilfenilo, butilfenilo terciario, octilfenilo, nonilfenilo, dimetilfenilo, etc. Entre ellos, desde el
5. punto de vista de la solubilidad del copolímero en agua, es preferible que el número de moles de adición de óxido etilénico sea ligeramente mayor, con el incremento del número de átomos de carbono del grupo alquilo o alquilfenilo. Cuando el valor de n es pequeño, es preferible que el grado de polimerización del copolímero sea
10. relativamente menor. En el caso de un monómero que contenga un grupo alquilfenilo, la relación n/m deberá ser de 3,3 ó superior, preferiblemente superior a 4, siendo n el número de moles de óxido etilénico añadido y m el
15. número de átomos de carbono presente en el grupo alquilfenilo.

- Quando se sintetiza un copolímero de monómero antiestático y acrilonitrilo, es posible añadir una pequeña cantidad de compuesto copolimerizable y etilénicamente insaturado. Como ejemplos de tal compuesto, pueden
20. indicarse los ésteres bien conocidos de ácidos acrílico y metacrílico, ésteres vinilos, acrilamidas, ácido acrílico, ácido metacrílico, monómeros vinilos que contienen ácido sulfónico, metacrilonitrilo, etc. Estos pueden
25. usarse preferiblemente en una proporción inferior al 5 % en peso. El objeto del uso de estos compuestos es la mejora de las propiedades de polimerización, solubilidad, tacto, etc.

- Respecto al método de polimerización, pueden emplearse indistintamente los de polimerización por cargas
- 30.

22 FEB 1971

- 8 -

386596



o los continuos.

Como catalizador de polimerización, puede usarse cualquier iniciador de polimerización de radicales de tipo orgánico, inorgánico o de reducción-oxidación.

- 5. En el método de la presente invención, es preferible producir un polímero en un disolvente acuoso y tratar las fibras con la resultante solución, como tal o después de una adecuada dilución. Desde este punto de vista, es preferible un iniciador del tipo de reducción-oxidación soluble en agua, tal como persulfato amónico-sulfito sódico, sal ferrosa-peróxido de hidrógeno, etc.
- 10. En consecuencia, en la versión preferida de la presente invención, la polimerización puede efectuarse fácilmente por el método en el que se mezclan un monómero antiestático y acrilonitrilo con una cantidad adecuada de agua, en la que se disuelven aquéllos, se carga la cantidad total en un recipiente de reacción, se añade el iniciador del tipo de reducción-oxidación anteriormente mencionado para efectuar la polimerización ^a una temperatura elevada, o, como variante, se añade poco a poco un incremento de monómero simultáneamente con un incremento de catalizador.
- 15.
- 20.

- 25. Entonces, cuando la polimerización se efectúa con una proporción de mezcla de los dos monómeros indicados, el resultante polímero puede conseguirse en el estado en que se mantiene la propiedad de solubilidad en agua o en el estado de emulsión homogéneamente dispersa en agua. Naturalmente, es posible realizar la polimerización en un disolvente orgánico o en una mezcla disolvente de agua y un disolvente orgánico y utilizar luego la resultan
- 30.

386596

22 FEB 1971



te solución, como tal o diluida con agua.

- El tratamiento de las fibras con el resultante copolímero puede efectuarse por el siguiente procedimiento: se prepara una solución de copolímero a) de adecuada concentración, ajustándose su pH a un valor de 2 a 7, se aplica el polímero a fibras en forma de estopa, fibras cortas, hilos y otros productos, por el método de aspersión o de inmersión y, después de su exprimido, se realiza el secado. Es particularmente preferible que las fibras sintéticas del tipo de poliacrilonitrilo preparadas por el proceso de hilado en húmedo sean tratadas con el copolímero sintético de la presente invención en el estado que presentan antes de secarse, es decir, se tratan en su estado áltamente dilatado después de lavarse con agua y estirarse. Mediante este método, la propiedad antiestática de las fibras tratadas aumenta su resistencia a los lavados y proporciona unos favorables resultados en cuanto al tacto y propiedades de hilado de aquéllas. En este caso, el grado de adherencia es del 0,3 al 5 % en peso de las fibras secas y preferiblemente del 0,8 al 3% en peso. Después de la adherencia, se secan las fibras tratadas. En este caso, la temperatura de secado será preferiblemente superior a 60°C e inferior a 150°C y, si fuese necesario, puede aplicarse un ulterior tratamiento a temperatura superior bajo calor seco o húmedo, durante un corto periodo de tiempo. Cuando el grado de adherencia es pequeño, difícilmente puede conseguirse un efecto suficiente y la resistencia a los lavados es escasa. Por el contrario, cuando el grado de adherencia es demasiado grande, es fácil que se produzca una adherencia entre ca-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

- 101 + 386596

22



da monofilamento, y un deterioro del tacto y de las propiedades de los monofilamentos.

5. Como anteriormente se indica, las fibras se tratan con el copolímero de la presente invención mientras se encuentran en estado altamente dilatado, secándose seguidamente y dotándoseles de un adecuado/aceitador ^{agente} para el hilado, pasando seguidamente a la operación de hilado en forma de estopa, como tales, en forma de fibras cortas.

10. En este caso, es posible producir hilos consistentes en un 100 % en peso de fibras tratadas o bien producir hilos mediante mezcla de fibras tratadas y de fibras sin tratar. Estas últimas muestran unas propiedades no inferiores a las de las primeras (productos tratados en un 100 %). Además, las fibras sin tratar presentan ciertas ventajas en el sentido de que puede modificarse el tacto del producto o disminuirse la proporción aparente de la adherencia.

20. No importa que se use simultáneamente en el baño de tratamiento una pequeña proporción adecuada de aditivo, por ejemplo un estabilizador de solución, un agente anti-moho, un agente suavizador, un agente blanqueador fluorescente o similar.

25. Las fibras sintéticas del tipo de poliacrilonitrilo a las que se hace referencia aquí son las obtenidas al convertir un polímero que contiene un 40 % en peso o más de acrilonitrilo en forma de fibras mediante un método de hilado en seco o en húmedo, usando un disolvente orgánico o inorgánico. Tratando estas fibras con el copolímero de la presente invención, se modifican a fibras dotadas de propiedades antiestáticas y que poseen resistencia

30.

- 386596



5. al secado y propiedades físicas tales como tenacidad y coloreabilidad, no siendo diferentes a las que no han sido tratadas, mostrando un suave tacto y, cuando se convierten en productos acabados, disminuyen notablemente inconvenientes tales como sonido de descarga al desvestirse, adherencia debida a electricidad estática y absorción de polvo.

10. La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitativos. En ellos, todas las partes y porcentajes son en peso salvo indicación en contrario, habiéndose evaluado los efectos antiestáticos mediante la medición de la resistividad superficial de las fibras a una temperatura de 20°C y a una humedad relativa del 65 %.

15.

Ejemplo 1

20. Se reaccionó un producto de adición de alcohol butílico y 20 moles de óxido etilénico con ácido metacrílico, usando como catalizador ácido p-toluenosulfónico en tolueno. Así, mientras se destilaba el agua formada, se esterificó suficientemente la mezcla para dar un éster ácido metacrílico de alcohol butílico y 20 moles de óxido etilénico (A). Las siguientes composiciones mostradas en la tabla 1 se prepararon mediante la copolimerización del compuesto A y acrilonitrilo (AN).

25.

TABLA 1

Número de polímero	A (%)	AN (%)
Z-1	50	50
Z-2	60	40
Z-3	70	30
Z-4	80	20
Z-5	90	10



TABLA 1 (continuación)

Número de polímero	A (%)	AN(%)
Z-6	95	5
Z-7	98	2
5. Z-8	100	0

Las condiciones de polimerización fueron como sigue:

	A + AN	100 partes
	Agua	300 "
10.	Persulfato amónico	2 "
	Sulfito hidrógeno amónico	1,3 "
	pH	2 - 3 Ajustado mediante ácido sulfúrico
	Temperatura	45°C
15.	Tiempo	5 horas

Después de la polimerización, se obtuvo una solución translúcida y viscosa de polímero cuando la cantidad de AN era menor, mientras que aumentaba la opacidad con el incremento de AN, y en Z-1 precipitó una parte de polímero en forma de partículas; por consiguiente, este caso no era adecuado para el tratamiento, siendo imposible adherir el polímero a las fibras. Luego se diluyeron las soluciones de polímero Z-2 a Z-8 en una solución al 2 % de polímero añadiendo agua y se preparó una solución de tratamiento a partir de aquella solución, añadiendo una solución acuosa de hidróxido sódico para ajustar el pH a 6,5.

Se disolvió un copolímero consistente en un 91 % de AN, un 8,5 % de acrilato metílico y un 0,5 % de alil-sulfonato sódico en ácido nítrico al 70 % y la resultante



- solución se extrusionó en una solución acuosa de ácido nítrico al 33 %, seguido de las operaciones de lavado y estirado, para dar unas fibras en forma de gel sin secar. Estas fibras en forma del gel se sumergieron en
5. los baños de tratamiento anteriormente mencionados y luego se deshidrataron mediante un separador centrífugo, con un nivel de exprimido del 100 %. Se observó por los resultados de la extracción que se había adherido un 2 % de polímero por peso de las fibras secas a algunas de
10. las fibras tratadas en esta etapa. Las fibras tratadas se secaron con viento caliente a 90°C durante 3 horas. Se lavaron dichas fibras durante 5 minutos en un baño de lavado a 60°C, que contenía un 0,3 % de un detergente neutro (nonilfenol polioxietilénico) y se repitió 10 y 20
15. veces un ciclo de lavado consistente en el lavado anteriormente citado y un subsiguiente lavado con agua durante 5 minutos, midiéndose luego los valores de las resistividades superficiales, cuyos resultados se muestran en la tabla 2 como valores de resistividades superficiales de
20. W_{10} y W_{20} .

TABLA 2

Número de polímero	Valores de resistividades superficiales $W_{10}(\Omega)$	Valores de resistividades superficiales $W_{20}(\Omega)$
Z-2	1×10^{11}	4×10^{11}
Z-3	6×10^{10}	8×10^{10}
Z-4	2×10^{10}	3×10^{10}
Z-5	4×10^{10}	5×10^{10}
Z-6	8×10^{10}	1×10^{11}
Z-7	1×10^{11}	5×10^{11}



TABLA 2 (continuación)

Número de polímero	Valores de resistividades superficiales W_{10} (Ω)	Valores de resistividades superficiales W_{20} (Ω)
Z-8	9×10^{12}	3×10^{13}
Fibras sin tratar	2×10^{14}	3×10^{14}
Lana	7×10^{11}	6×10^{11}

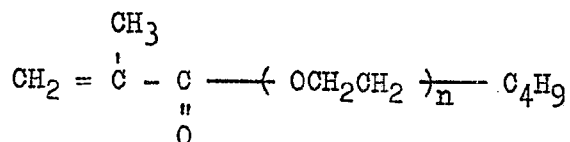
Como resulta evidente por la tabla 2, los productos tratados con el homopolímero de A eran inferiores en cuanto a la resistencia al lavado de la propiedad antiestática, en tanto que los tratados con copolímeros de A y AN eran superiores.

5.

Ejemplo 2

De acuerdo con el mismo método del ejemplo 1, se sintetizaron ésteres de ácido metacrílico (B) dotados de un diferente número de moles de adición de óxido etilénico, expresado por la fórmula general:

10.



en la que n es 2, 5, 10, 30, 50 u 80.

Se introdujo una mezcla monómera consistente en un 85 % de B y un 15 % de AN en un matraz provisto de un agitador y se añadieron agua en una proporción cuádruple al peso de la mezcla monómera, un 1 % de persulfato potásico y un 0,5 % de sulfito sódico. Después de ajustar el pH del resultante sistema a un valor de 2,5 mediante ácido sulfúrico, se polimerizó dicho sistema a 50°C durante 4 horas en una atmósfera de nitrógeno.

15.

20.

En el caso de $n = 2$, la opacidad de la solución después de la polimerización era grande y se observó la



formación de finas partículas, mientras que en el caso de $n = 80$, la viscosidad de la solución después de la polimerización era baja y se hallaba incluida una proporción considerable de monómero sin reaccionar.

5. Se añadieron 12 partes de agua a 1 parte de la solución después de la polimerización y se ajustó el pH del resultante baño a 4,0. Se sumergieron fibras en forma de gel sin secar, preparadas en el ejemplo 1, en el baño, seguido de exprimido para dar un 1,5 % de polímero,
10. por peso de fibra seca. Las resultantes fibras se secaron a 70°C durante 30 minutos y luego se sometieron a un tratamiento térmico húmedo a 120°C . Las fibras así tratadas se lavaron bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1. Los valores de las resistividades superficiales después de 20 lavados se muestran en la siguiente
15. tabla 3.

TABLA 3

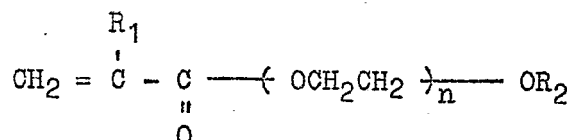
<u>n</u>	Valor de las resistividades superficiales de W_{20} ()
2	1×10^{13}
5	1×10^{11}
10	7×10^{10}
30	6×10^{10}
50	1×10^{11}
80	5×10^{11}
Fibras sin tratar	5×10^{14}

En el caso de $n = 80$, las fibras tratadas presentaban un tacto rígido y áspero, no siendo por tanto preferibles.



Ejemplo 3

Se prepararon de acuerdo con las condiciones mostradas en la tabla 4, copolímeros de varios monómeros expresados por la fórmula general:



5. en la que los valores de R₁, R₂ y n se indican en la citada tabla 4, con AN. Como se muestra en dicha tabla, se emplearon persulfato amónico y sulfito hidrógeno sódico como catalizadores y las proporciones empleadas se expresan en porcentajes en peso, por peso de monómeros
10. totales. Las soluciones se diluyeron después de la polimerización mediante el mismo disolvente empleado en la polimerización, para dar soluciones de copolímeros de una concentración del 1,5 %. Se ajustó el pH de la solución en 5,0, para producir los baños de tratamiento.
15. Un copolímero consistente en un 92,5 % de AN, un 7 % de acetato de vinilo y un 0,5 % de p-estirenosulfonato sódico, se sometió a hilado en húmedo usando dimetilacetamida como disolvente, seguido de las operaciones de estirado y lavado, para dar fibras en forma de gel sin
20. secar. Estas fibras se sumergieron en los baños de tratamiento anteriormente mencionados, se exprimieron para dar copolímeros adheridos en las proporciones (por peso de fibra seca) mostradas en la tabla 4 y se secaron a 130°C durante 20 minutos. Las fibras así tratadas se la
25. varon bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1 y



22 FEB 1971



386506

T A B L A 4



22 FEB 1971

386506

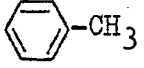
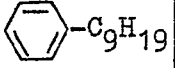
No.	Tipo de monómero		Proporción de AN en el copolímero (%)	Condiciones de polimerización				Temperatura °C	Tiempo horas	Proporción fijada (%)	Valores de resistencias superficiales de W ₂₀ (r)
	R ₁	R ₂		Concentración total de monómero (%)	Disolvente	Peróxido de amoníaco (%)	Sulfito de hidrógeno (%)				
Y-1	H	CH ₃	25	30	agua	2,0	0,2	50	2	1,5	4 x 10 ¹⁰
Y-2	H	C ₄ H ₉	25	30	"	2,0	0,2	50	2	"	4 x 10 ¹⁰
Y-3	H	iso-C ₈ H ₁₇	15	20	"	2,0	1,0	40	4	"	8 x 10 ¹⁰
Y-4	CH ₃	C ₁₂ H ₂₅	10	15	"	2,0	2,0	40	4	"	1 x 10 ¹¹
Y-5	CH ₃	C ₁₈ H ₃₇	5	"	60% agua 40% etanol	1,0	3,0	40	4	"	1 x 10 ¹¹
Y-6	H		5	"	"	1,0	3,0	40	4	"	7 x 10 ¹⁰
Y-7	H		5	"	"	1,0	3,0	45	7	"	9 x 10 ¹⁰

22 FEB 1956



386596

T A B L A 4

No.	Tipo de monómero			Proporción de AN en el copolímero (%)	Condiciones de polimerización			
	R ₁	R ₂	n		Concentración total de monómero (%)	Disolvente	Persulfato amónico (%)	Sulfato de hidrógeno (%)
Y-1	H	CH ₃	30	25	30	agua	2,0	0,
Y-2	H	C ₄ H ₉	20	25	30	"	2,0	0,
Y-3	H	iso-C ₈ H ₁₇	30	15	20	"	2,0	1,
Y-4	CH ₃	C ₁₂ H ₂₅	50	10	15	"	2,0	2,
Y-5	CH ₃	C ₁₈ H ₃₇	60	5	"	60% agua 40% etanol	1,0	3,0
Y-6	H		30	5	"	"	1,0	3,0
Y-7	H		40	5	"	"	1,0	3,0

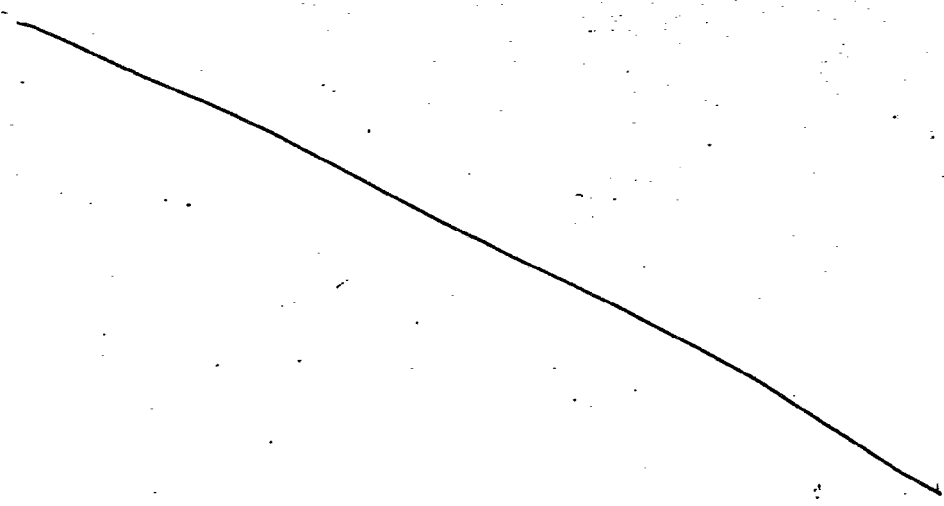


386596



A 4

e polimerización					Valores de resistividades superficiales de W_{20} (Ω)
Persulfato amónico (%)	Sulfito de hidrógeno (%)	Temperatura $^{\circ}C$	Tiempo horas	Proporción fijada (%)	
2,0	0,2	50	2	1,5	4×10^{10}
2,0	0,2	50	2	"	4×10^{10}
2,0	1,0	40	4	"	8×10^{10}
2,0	2,0	40	4	"	1×10^{11}
1,0	3,0	40	4	"	1×10^{11}
1,0	3,0	40	4	"	7×10^{10}
1,0	3,0	45	7	"	9×10^{10}





Ejemplo 4

Se preparó un copolímero de AN y éster ácido acrílico de un producto de adición de 20 moles de óxido etilénico y alcohol isopropílico (c), bajo las siguientes

5. condiciones:

C	85 partes
AN	15 "
Agua	300 "
Persulfato amónico	2 "

10. Sulfito hidrógeno sódico	0,4 partes
pH	2,2
Temperatura	50°C
Tiempo	4 horas

Se observó mediante la determinación de monómero sin reaccionar que se había polimerizado un 98 % de los monómeros originales. Se añadió agua a la resultante solución copolímera para dar una solución que tenía la misma concentración que la proporción adherida. Después del ajuste del pH en 3,0 mediante amoniaco, las fibras

20. en forma de gel obtenidas en el ejemplo 1 se sumergieron en la solución, se exprimieron para dar un nivel de exprimido del 100 %, se secaron a 100°C durante 30 minutos y se sometieron luego a un tratamiento térmico húmedo a 110°C durante 5 minutos. Se evaluaron las propiedades

25. antiestáticas después de 20 lavados de estas fibras. Los resultados se muestran en la tabla 5.



TABLA 5

Proporción fijada, %	Valores de resistividades su- perficiales de W ₂₀ (Ω)
0	3 x 10 ¹⁴
0,2	3 x 10 ¹²
0,4	7 x 10 ¹¹
0,8	1 x 10 ¹¹
1,5	5 x 10 ¹⁰
3	2 x 10 ¹⁰
5	9 x 10 ⁹
8	6 x 10 ⁹

Como es evidente por la tabla 5, se obtuvieron propiedades antiestáticas dotadas de superior resistencia a los lavados, con sólo una pequeña proporción adherida. Al incrementarse la proporción adherida, mejoraron las propiedades antiestáticas, pero en el caso de un 5 % de proporción adherida, se observó una adherencia intermonofilamentosa después del tratamiento térmico húmedo y en el caso de una fijación del 8 % aumentó más la adherencia y el tacto no era adecuado.

5.

10.

Ejemplo 5

Se prepararon de acuerdo con las mismas condiciones del ejemplo 4, una solución de un copolímero (X-1), consistente en un 85 % de C y un 15 % de AN, y una solución de un polímero (X-2) consistente en un 100 % de C, usando un recipiente de polimerización de 500 litros. Cada una de dichas soluciones se diluyó y se ajustó su pH en 6.

15.

Un copolímero consistente en un 91 % de AN, un 8,5 % de acrilato metílico y un 0,5 % de alilsulfonato



sódico, como el usado en el ejemplo 1, se disolvió en ácido nítrico al 70 % y se extrusionó en una solución diluida de ácido nítrico, seguido de las operaciones de lavado con agua y estirado, para producir una estopa.

5. Se aplicó una solución acuosa que contenía dicho copolímero X-1 ó X-2 continuamente a la resultante estopa por el método de aspersión, para adherir X-1 en unas proporciones del 0,5 %, 1 % y 2 %, respectivamente, y X-2 en una proporción del 2,5 %. Luego se secaron las estopas pasándolas a través de un secador de viento caliente a
10. 140°C, se sometieron a un tratamiento térmico húmedo a 125°C y luego recibieron un agente aceitador para el hilado. Las resultantes estopas se convirtieron en hilos mediante un proceso de hilado Worsted usando una turboclasificadora común, seguido de tricotado. El resultante tejido tricotado se tiñó en un color camello con un tinte catiónico y se transformó en una prenda interior.
15. Durante el proceso de hilado no se produjo ninguna dificultad notable y el hilado pudo efectuarse casi de
20. igual manera que con las fibras sin tratar habituales y los resultantes hilos mostraron una superior calidad fibrosa. Asimismo, en el proceso de teñido pudieron obtenerse artículos similares o superiores en cuanto a uniformidad de coloreado y teñido, respecto a los habituales.
25. Sin embargo, una prenda interior provista de X-2 presentaba un tacto adherente y no era satisfactoria.

30. Las prendas interiores obtenidas se lavaron bajo condiciones de lavado doméstico y luego se observaron sonidos de descarga al despojarse de las mismas bajo unas condiciones de 20°C y una humedad relativa del 40 %. Ade-



más, se midieron los valores de resistividades superficiales después de 20 lavados bajo unas condiciones de 20°C y humedad relativa del 65 %. Estos resultados se muestran en la tabla 6.

TABLA 6

Copolímero fijado	Proporción fijada (%)	Sonido de descarga				Valores de resistividades superficiales W_{20}
		Antes del lavado	Después de 1 <u>l</u> avado	Después de 10 lavados	Después de 20 lavados	
X-1	0,5	no	p	p	pp	7×10^{11}
"	1,0	no	no	p	p	1×10^{11}
"	2,0	no	no	no	p	5×10^{10}
X-2	2,5	no	p	ppp	pppp	1×10^{13}
no	0	p	pppp	ppppp	ppppp	5×10^{14}

5.

Ejemplo 6

Se preparó un copolímero de AN y éster ácido acrílico (D) de un producto de adición de alcohol octílico y 30 moles de óxido etilénico, bajo las siguientes condiciones:

10.

D	90 partes
AN	10 "
Agua	400 "
Hidroxiaminosulfonato sódico	1,5 "
Sulfito hidrógeno sódico	3 "

15.

pH	2,5
Temperatura	60°C
Tiempo	10 horas



La resultante solución de copolímero se transformó en una solución acuosa de un 2,3 % de copolímero mediante adición de agua. Se disolvió en acetona un copolímero consistente en un 40 % de AN y un 60 % de cloruro de vinilo, se extrusionó en una solución acuosa de un 20 % de acetona a 20°C, se estiró en frío, se pasó a través de la solución acuosa anteriormente mencionada, se exprimó para dar el copolímero en una proporción del 2 % y se secó a 100°C. Las fibras así tratadas se estiraron luego en viento caliente y se sometieron a un tratamiento bajo tensión mediante rodillos calentadores. Los valores de las resistividades superficiales después de 20 lavados de las fibras así obtenidas eran de $7 \times 10^{10} \Omega$ en tanto que el de las fibras sin tratar era de 8×10^{14} .

15.

Ejemplo 7

Se hilaron copolímeros dotados de las composiciones mostradas en la siguiente tabla 7, mediante el proceso habitual de hilado con ácido nítrico. Después de pasar a través de las operaciones de lavado con agua, estirado, secado y, tras el muestreo bajo las condiciones indicadas en la tabla 7, se aplicó a las fibras de copolímero hiladas el copolímero preparado en el ejemplo 4 y se secaron bajo las condiciones señaladas en la tabla 7. Las fibras después de su secado, se lavaron de acuerdo con el método realizado bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1 (método de limpieza en húmedo) o mediante el método de lavado efectuado con el uso de un disolvente al que se añade sulfonato de caoba a percloroetileno (método de limpieza en seco) y se midieron los valores de las resistividades superficiales después de 20 lavados. Los resul

30.



tados se muestran en la tabla 7.

TABLA 7

No.	Composición del copolímero (fibras) (%) [*]	Estado del muestreo	Proporción fijada (%)	Condiciones de secado		Método de lavado ^{***}	Valores de resistividades superficiales después de 20 lavados (Ω)
				Temperatura °C	Tiempo horas		
W-1	AN 81, VCl ₂ 12, AA 7	Después del estirado	1,5	90	1	Húmedo	7 x 10 ¹⁰
W-2	Idem	Idem	1,5	90	1	Seco	4 x 10 ¹⁰
W-3	AN 90,5, AM 9, SMS 0,5	Después del secado	1,0	70	0,5	Húmedo	8 x 10 ¹⁰
W-4	Fibras compuestas (tipo colateral) consistentes en un 50% de (AN 92,5, AM 7,1, SMS 0,4) y un 50% de (AN 41,5, AM 31,3, AA 5, SMS 0,4)	Después del estirado	2,0	70	2	Húmedo	4 x 10 ¹⁰

^{*} Cl₂V.... Cloruro de vinilo

AAAcrilamida

SMS Metalilsulfonato sódico

AM Acrilato metílico

^{***} Húmedo.. Método de limpieza en húmedo

Seco ... Método de limpieza en seco

386596



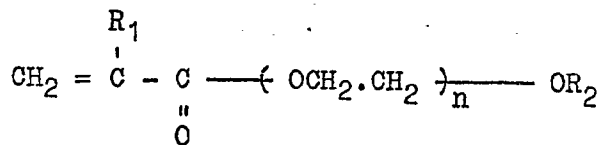
- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente

5. indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Japón, con fecha 18 de diciembre de 1969, bajo el número 101285/1969, acogiéndose

10. por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PROPORCIONAR PROPIEDADES ANTIESTATICAS A FIBRAS DE POLIMEROS DE ACRILONITRILO; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1ª.- Procedimiento para proporcionar propiedades antiestáticas a fibras de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado porque comprende poner en contacto dichas
20. fibras con una solución de un copolímero soluble en agua consistente en un 40 a un 2 % en peso de unidades de acrilonitrilo y del 60 al 98 % en peso de unidades de compuesto vinilo de fórmula general:



en la que R₁ es hidrógeno o un grupo metilo, n es un número entero de 3 a 50 y R₂ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo alquilfenilo que

25.

